

Title	La-M-O系 (M=Ni,Co) 難焼結性層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密化と導電率及び酸素不定比性の評価(Abstract_要旨)
Author(s)	足立, 善信
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-03-23
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20371
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士 (工学)	氏名	足立 善信
論文題目	La-M-O 系 (M=Ni,Co) 難焼結性層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密化と導電率及び酸素不定比性の評価		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) のカソード材料として期待されているが難焼結性のため物性評価が進んでいない La-M-O 系酸化物群の緻密体を酸素分圧制御下での焼結や酸化処理により作成し、その導電率や酸素不定比性を評価したものである。その概要を以下に記す。</p>			
<p>第 1 章は序論であり、エネルギーの有効利用や地球温暖化ガス排出量低減の観点から期待されている燃料電池開発の現状についてまとめた。特に全固体酸化物型燃料電池 SOFC は全ての構成部材が固体材料のみであるうえ高価な貴金属触媒が不要であるため注目されている。SOFC セルのうち、カソードでの電圧ロスはアノードでの電圧ロスの 2 倍以上となるためセル内部に大きな抵抗を生じさせやすい。この問題を解消するため電子と酸化物イオンの混合伝導体をカソードとして用い反応面積を増大させる研究が活発に行われている。本研究では、高い化学的安定性を有し優れた混合伝導性を有する化合物として La-Co-O 系および La-Ni-O 系の層状ペロブスカイト型酸化物群 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と La_2NiO_4, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 に着目し、それらの緻密体の作成および導電率測定、酸素不定比性測定を行った。</p>			
<p>第 2 章では SOFC の使用条件となる大気中 750 °C において熱力学的に不安定となる $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と La_2NiO_4, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の速度論的な安定性について調査した。これらの酸化物群の粉末を大気中の 600-700 °C で 100 時間保持しても分解生成物が形成されなかった。従って、SOFC カソードの使用条件下で少なくとも 100 時間は使用できると考えられるが、実用的な使用には長期的な安定性について更なる調査が必要となる。</p>			
<p>第 3 章では新規カソード材料として $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の物性評価を行った。$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は 570 °C 付近で単斜晶から正方晶へ相変態する。$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の体積膨張係数は代表的な電解質材料の 2 倍に近く、この深刻なミスマッチは LaCoO_3 の場合と同様に大きな問題となる可能性がある。Fe_2O_3 / Fe_3O_4 の平衡を利用して p_{O_2} を $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ の安定領域内に制御し 1400 °C で焼結することで緻密体の作成に成功した。$\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 緻密体の導電率は 500-800 °C で LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物に匹敵し、酸素過剰な不定比性を取った。La_2CoO_4 との導電率や酸素不定比性の類似性から $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は電子と酸化物イオンの混合伝導性を示すことが期待できる。</p>			
<p>第 4 章では緻密化が困難であった $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 の緻密多結晶体を、La_2NiO_4 と NiO の混合相により形成される緻密前駆体を高酸素分圧下で酸化処理することにより作成した。作成した緻密体を用いて 500-800 °C の酸素中で導電率測定を行った結果、低密度ペレットを用いた文献値よりも 6-8 倍程度高い導電率が得られ、いずれも代表的なカソード材料に匹敵する値であった。特に LaNiO_3 の導電率は SOFC カソード材料中で最高であり、室温での導電率は $\sim 10000 \text{ S cm}^{-1}$ に達した。また、$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の酸素不定比性をヨウ素滴定により測定した結果、酸素欠損型であった。ペロブスカイト型酸化物 LaNiO_3 は酸素欠損型となり酸素空孔を有するのに対し、層状ペロブスカイト型酸化物 La_2NiO_4 は酸素過剰型となり岩塩層中に格子間酸素を有することを踏まえると、層状ペロブスカイト型酸化物中では岩塩層の格子間酸素とペロブスカイト層の酸素空孔という二種類の欠陥が共存し、それらの濃度の大小により酸素過剰となるか欠損となるかが決まる可能性がある。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	足立 善信
<p>第5章では LaNiO_3 と LaFeO_3 の固溶体である $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ の導電率の再評価を行った。この固溶体は LNF と呼ばれ、代表的なカソード材料の一つである。LNF の焼結時に還元分解により生成する不純物相を除去するため高酸素分圧下での HIP 処理を行い $x=0, 0.2$ の LNF の緻密体を作成することに成功した。作成した緻密体を用いて導電率測定を行った結果、LNF の導電率は $x=0.4$ 付近に極値を持たず、x と共に単調減少であることが判明した。</p> <p>第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) のカソード材料として期待されているが難焼結性のため物性評価が進んでいない La-M-O 系酸化物群の緻密体を酸素分圧制御下での焼結や酸化処理により作成し、その導電率や酸素不定比性を評価したものである。その概要を以下に記す。

- (1) SOFC カソードの使用条件となる大気中の 600-700 °C において $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ と La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の粉末成型体を熱処理した結果、熱力学的に不安定な条件下であるが少なくとも 100 時間は X 線回折法により検出可能な量の分解生成物が生成しなかった。
- (2) $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は大気中では酸化分解するため焼結が困難であるが、酸素分圧を $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡を利用して制御した Ar 雰囲気下で 1400 °C で焼結することで緻密体を作成することに成功した。緻密体を用いての導電率および酸素不定比性の測定結果が類似した化合物である La_2CoO_4 と同じ傾向であったことから、 La_2CoO_4 と同じく電子と酸化物イオンの混合伝導性を有する可能性が示唆された。
- (3) 硝酸塩溶液凍結乾燥法により作成した、 La_2NiO_4 と NiO の混合相緻密多結晶体を高酸素分圧下で酸化することにより $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LaNiO_3 単相の緻密体を作成することに成功した。これらの導電率は代表的な SOFC カソード材料に匹敵し、特に LaNiO_3 はその中で最高クラスの導電率を示すことが判明した。
- (4) 代表的な SOFC カソード材料である $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ は LNF と呼ばれ、 $x=0.4$ において導電率の極大値を有することが報告されているが試料の分解による導電率の過小評価が疑われている。しかし、緻密な単相ペレットを用いた本研究での測定結果から、 x の増大と共に導電率は単調減少し $x=0.4$ に導電率の極大値を持たないことが判明した。

以上、本論文は難焼結性の La-M-O 系層状ペロブスカイト型酸化物群の緻密化手法を確立し SOFC カソードへの応用研究に向けた重要な物性である安定性、導電率、酸素不定比性を明らかにした。この成果は、層状ペロブスカイト型酸化物群が SOFC カソード材料として有望であることを示唆しており、今後の SOFC 開発の発展に貢献するものであると考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行って、申請者は博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し合格と認めた。